3. *Optische und elektrische Konstanten des Rohrzuckers;*
von Enrique Loedel Palumbo.[1])
(Mitgeteilt von R. Gans.)

Optische und elektrische Konstanten einer Substanz geben Aufschluß über die Art, wie die Molekel aus den positiven und negativen Ladungen aufgebaut ist. Allerdings gilt das nicht bezüglich der Einzelheiten, wohl aber in den großen Zügen, die für die Brechung, Zerstreuung, Doppelbrechung und Absorption des Lichts sowie für ihr dielektrisches Verhalten maßgebend sind.

Deshalb sollten einmal die verschiedensten Messungen an einem wohldefinierten Stoff ausgeführt bzw. von anderen angestellte Beobachtungen rechnerisch zweckmäßig verwertet werden, um einige molekulare Konstanten zu bestimmen.

Wir wählten Rohrzucker, weil es uns darauf ankam, eine Substanz zu studieren, deren Bau, wie schon die optische Aktivität zeigt, komplizierter ist, und andererseits, weil es bei ihm wegen der Größe der Molekel möglich ist, die molekulare Lichtzerstreuung messend zu verfolgen. Ferner zogen wir einen gelösten Stoff einer einheitlichen Substanz vor, weil man, zu größeren Verdünnungen übergehend, die Molekeln sozusagen voneinander isolieren und so ihrem wechselseitigen Einfluß entziehen kann.

Es wurden in den Kreis der Betrachtung gezogen die Refraktion und Dispersion von Zuckerlösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration, die Zirkularpolarisation, die Dielektrizitätskonstante und die molekulare Lichtzerstreuung.

1. Brechungsindex.

Der Rohrzucker war reinstes Produkt der Firma Merck. Zuerst wurden an Lösungen der verschiedensten Konzentra-

---

1) Auszug aus der Doktordissertation der Universität La Plata.

tionen Brechungsindizes vom Roten bis ins Violette gemessen, da wir in der Literatur keine Daten außer für die *D*-Linie fanden. Später teilte uns Hr. Schönrock auf unsere Anfrage liebenswürdigerweise mit, daß er bereits die Dispersion bestimmt hat. Diese Beobachtungen waren allerdings in einer uns unzugänglichen Zeitschrift veröffentlicht.[1]) Immerhin wollen wir unsere Ergebnisse mitteilen, um den Grad der Übereinstimmung mit Schönrocks Zahlen zu zeigen, und zweitens, weil wir unsere Resultate zur Bestimmung der quasielastischen Bindung, d. h. des Moments, welches die Feldstärke 1 in der isoliert gedachten Zuckermolekel hervorruft, rechnerisch verwertet haben.

Die Messungen wurden mittels eines Spektrometers und Hohlprismas ausgeführt; beleuchtet wurde mit einer He-Röhre sowie mit Na-Licht, die Konzentrationen wurden aus dem im Pyknometer bestimmten spezifischen Gewicht abgeleitet[2]), die Brechungsindizes wurden aufs Vakuum reduziert, ihre Werte mittels der Temperaturkoeffizienten[3]) auf 20° umgerechnet, und schließlich mit der Hartmannschen Formel ausgeglichen.

Die für 0proz. Lösungen (reines Wasser) gültigen Zahlen wurden Messungen Flatows[4]) entnommen und auf die von uns benutzten Wellenlängen interpoliert. Es ergab sich:

Tabelle 1.

Absolute Brechungsindizes von Rohrzuckerlösungen bei 20°.

λ	0 %	19,562%	21,140%	27,636%	33,233%	35,936%	51,849%	61,008%
7065,5	1,33051	1,36060	1,36234	1,37396	1,38364	1,38910	1,42122	1,44145
6678,4	1,33131	1,36144	1,36321	1,37485	1,38456	1,39002	1,42216	1,44244
5893,0	1,33336	1,36360	1,36545	1,37717	1,38690	1,39235	1,42461	1,44500
5875,9	1,33341	1,36366	1,36551	1,37722	1,38696	1,39241	1,42468	1,44507
5015,7	1,33672	1,36718	1,36912	1,38091	1,39071	1,39617	1,42870	1,44924
4922,1	1,33717	1,36768	1.36961	1,38142	1,39122	1,39669	1,42926	1,44982
4713,3	1.33829	1,36888	1,37083	1,38266	1,39248	1,39796	1.43064	1,45125
4471,6	1,33978	1,37049	1,37246	1,38430	1,39414	1,39965	1,43249	1,45315
3964,8	1,34382	1,37493	1,37686	1,38876	1,39861	1,40422	1,43761	1,45837

1) O. Schönrock, Ztschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie. **71**. S. 417. 1921.

2) Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl. Berlin 1923. S. 463.

3) O. Schönrock, Ztschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie (techn. Teil). **61**. S. 421. 1911.

4) E. Flatow, Ann. d. Phys. **12**. S. 85. 1903.

Für Wasser und die Lösungen ergeben sich hieraus folgende Werte der Refraktionskonstanten:

$$(1) \qquad R_0 = \frac{\nu_0^2 - 1}{\nu_0^2 + 2} \frac{1}{d_0}; \qquad R' = \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{d}.$$

Die Wellenlängen sind dabei gekürzt zur Kennzeichnung der Linien angegeben, während bei allen Rechnungen selbstverständlich die genauen Werte benutzt worden sind.

Tabelle 2.

Refraktionskonstante R_0 des Wassers.

λ	R_0
7682,4	0,20398
6562,9	0,20520
5893,2	0,20627
5338,5	0,20688
4861,4	0,20858
4678,3	0,20916
4415,9	0,21008
3944,1	0,21224

Diese durch (1) dargestellte Refraktionskonstante R' muß sich nach der Theorie als Funktion der Zusammensetzung der Lösung folgendermaßen darstellen lassen:

$$(2) \qquad R' = R_0(1 - c) + Rc.$$

Hier bedeutet $c = \frac{p}{100}$ den hundertsten Teil der Gewichtskonzentration p und R_0 den Wert R' für $c = 0$, d. h. für reines Wasser. R ist dann die Refraktionskonstante des Rohrzuckers, also eine für die gelöste Substanz charakteristische Größe, die von der Konzentration unabhänig sein sollte, wohl aber noch von der Wellenlänge abhängen wird. Die Werte von R finden sich in Tab. 4.

Die Zahlen einer Horizontalreihe der Tab. 4 sollten konstant sein. Die stärksten Abweichungen ergaben sich für die beiden fast gleichen Konzentrationen von 19,56 Proz. und 21,14 Proz. Nimmt man aus diesen beiden Zahlenwerten die Mittel und vergleicht dann die Werte einer Horizontalreihe untereinander, so ergibt sich eine ausgezeichnete Konstanz, die sich durch geringe Abweichung vom Mittel $\bar{R}$ ausdrückt, welches in der vorletzten Kolonne angeschrieben ist.

Tabelle 3.

Refraktionskonstante R' von Zuckerlösungen.

λ	19,56 %	21,14 %	27,64 %	33,23 %	35,94 %	51,85 %	61,01 %
706	0,20484	0,20440	0,20465	0,20446	0,20480	0,20463	0,20451
667	0,20527	0,20484	0,20509	0,20489	0,20522	0,20503	0,20491
656	0,20541	0 20498	0,20523	0,20503	0,20536	0,20517	0,20504
589	0,20637	0,20597	0,20621	0,20600	0,20631	0,20608	0,20594
587	0,20640	0,20600	0,20624	0,20603	0,20634	0,20610	0,20596
501	0,20820	0,20782	0,20804	0,20780	0,20809	0,20781	0,20764
492	0,20845	0,20807	0,20829	0,20804	0,20833	0,20805	0,20787
486	0,20861	0,20824	0,20845	0.20821	0,20850	0,20821	0,20803
471	0,20906	0,20868	0,20889	0,20863	0,20892	0,20863	0,20844
447	0,20987	0,20951	0,20969	0,20942	0,20971	0,20941	0 20920
396	0,21212	0,21171	0,21185	0,21152	0,21182	0,21157	0,21128

Tabelle 4.

Refraktionskonstante R des Zuckers.

λ	19,56 %	21,14 %	27,64 %	33,23 %	35,94 %	51,85 %	61,01 %	Mittel $\bar{R}$	R_{ber}
706	0,20558	0,20341	0,20461	0,20404	0.20503	0,20461	0,20441	0,20453	0,20460
667	0.20594	0,20384	0,20502	0,20445	0,20543	0,20496	0,20478	0,20492	0,20495
656	0,20605	0,20397	0,20517	0,20459	0,20555	0,20508	0.20490	0,20503	0,20506
589	0,20684	0,20493	0,20608	0,20548	0,20640	0,20590	0,20573	0,20591	0,20587
587	0,20686	0.20496	0,20611	0,20551	0,20643	0,20593	0,20575	0,20593	0,20590
501	0,20844	0,20664	0,20777	0,20712	0,20801	0,20750	0,20731	0,20754	0,20748
492	0,20863	0,20684	0,20798	0,20733	0,20821	0,20772	0,20753	0,20775	0,20771
486	0,20878	0,20700	0,20814	0,20747	0,20836	0,20787	0,20767	0,20790	0,20786
471	0,20918	0,20741	0,20853	0,20785	0,20874	0,20827	0,20806	0,20829	0,20827
447	0,20994	0,20820	0,20924	0,20853	0,20943	0,20900	0,20877	0,20901	0,20901
396	0,21214	0,21022	0,21114	0,21032	0,21130	0,21107	0,21074	0,21099	0,21108

Vergleicht man die Werte dieser vorletzten Kolonne, die sich auf Zucker beziehen, mit denen der Tab. 2, die für Wasser gültig sind, so zeigt sich eine überraschende Übereinstimmung, die aber rein zufälliger Natur ist. Sie bedeutet, daß in Formel (2) R_0 und R fast gleich sind, daß also durch diesen Zufall das auf Zuckerlösungen bezügliche R' von der Konzentration so gut wie unabhängig ist, was ja Tab. 3 auch zum Ausdruck bringt. Praktisch bedeutet das, daß ein geringer Irrtum in den Konzentrationen keinen Einfluß auf die Resultate haben kann.

Die so gefundene Größe R hängt von der Wellenlänge nach der Formel

$$R = \sum_j \frac{A_j}{1 - \frac{\lambda_j^2}{\lambda^2}} \tag{3}$$

ab, wo die A_j Konstante, die λ_j die Eigenwellenlängen der schwingungsfähigen Molekel sind. Liegen diese Eigenschwingungen weit genug von der beobachteten Region des Spektrums entfernt, so kann man die Formel (3) durch die eingliedrige Formel

$$R = \frac{A}{1 - \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2}} \tag{4}$$

ersetzen, indem man die Eigenschwingungen aller Freiheitsgrade als einander gleich ansieht.

Wie die letzte Kolonne der Tab. 4 zeigt, läßt sich die Abhängigkeit von der Wellenlänge sehr gut durch (4) mit den Konstanten

$$A = 0{,}20176; \qquad \lambda_1 = 832{,}84 \text{ Å.-E.} \tag{5}$$

darstellen.

Wir wollen noch die aus unseren R_{ber}-Werten ermittelten relativen Brechungsindizes (bezogen auf Luft von 20° und 760 mm Druck) den von Schönrock[1]) gemessenen Werten gegenüberstellen.

Tabelle 5.

p	n_c		n_D		n_F	
	ber.	Schönr.	ber.	Schönr.	ber.	Schönr.
26,712 %	1,37300	1,37327	1,37504	1,37527	1,37956	1,37980
49,509	1,41697	1,41681	1,41914	1,41896	1,42418	1,42390
64,577	1,45100	1,44997	1,45329	1,45224	1,45863	1,45749

1) O. Schönrock, Ztschr. d. Ver. d. deutsch. Zuckerindustrie 71. S. 423. 1921.

Bedenkt man, daß die unseren Rechnungen zugrunde gelegten Messungen mit viel geringeren Hilfsmitteln ausgeführt werden mußten als die, welche Hrn. Schönrock zur Verfügung standen, und daß die Voraussetzungen, welche der Lorentz-Lorenzschen Formel zugrunde liegen (Teilchengröße klein gegen ihren gegenseitigen Abstand) bei einer 65 proz. Lösung schon sicher nicht mehr gelten, so muß man sich eher über die gute Übereinstimmung als über die kleinen Abweichungen wundern.

Nennen wir das elektrische Moment $\mathfrak{p}$, welches durch die erregende Kraft $\mathfrak{K}$ in der isoliert gedachten Molekel hervorgerufen wird, so gilt

$$\mathfrak{p} = g\mathfrak{K}. \tag{6}$$

Genauer müßten wir sagen, es gilt

$$\mathfrak{p}_x = g_1 \mathfrak{K}_x; \qquad \mathfrak{p}_y = g_2 \mathfrak{K}_y; \qquad \mathfrak{p}_z = g_3 \mathfrak{K}_z, \tag{6'}$$

wo x, y, z drei in der Molekel feste, aufeinander senkrechte Hauptrichtungen sind. Sind aber die Molekeln nach den Gesetzen des Zufalls gegenüber der Richtung der erregenden Kraft orientiert, so wird im Mittel ein Moment hervorgerufen, das durch (6) gegeben ist, wenn

$$g = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3}. \tag{7}$$

Hier bedeutet

$$g = \frac{3MR}{4\pi N_0}, \tag{8}$$

wo $M = 342{,}2$ das Molekulargewicht, $N_0 = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ die Avogadrosche Zahl ist.

Ist $\mathfrak{K}$ eine Schwingung der Wellenlänge λ in Å.-E., so wird $\mathfrak{p}$ das auch sein, und g bekommt nach (4), (5) und (8) den von der Wellenlänge abhängigen Wert

$$g = \frac{2{,}721 \cdot 10^{-23}}{1 - \left(\frac{832{,}84}{\lambda}\right)^2} \; [\mathrm{cm}^3] \tag{9}$$

im sichtbaren Teil des Spektrums.

Nach der Bornschen Theorie[1]) und in seiner Bezeichnungsweise ist

---

1) M. Born, Ann. d. Phys. 55. S. 177. 1918.

(9′)
$$g = \frac{\lambda_1^2}{12\pi^2 c^2} \frac{\sum_{j=1}^{3s} L_j}{1 - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)^2},$$

also

(9″)
$$\sum_{j=1}^{3s} L_i^2 = 4{,}18 \cdot 10^{10}.$$

Wir sind uns natürlich dessen bewußt, daß die Ersetzung der 3 s Eigenwellenlängen durch eine einzige nur eine grobe Näherung der Größe $\sum L_j^2$ ergeben kann.

2. Dielektrizitätskonstante.

Die DEK. von Zuckerlösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ist im Leipziger physikalischen Institut von Frl. Kockel[1]) gemessen worden.

Analog der Formel (2) sollte die Beziehung gelten

(10)
$$D' = D_0 (1 - c) + D c,$$

wo

(11)
$$D' = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}; \quad D_0' = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \frac{1}{d_0}$$

sich auf die Lösung bzw. auf Wasser, dagegen D sich auf die Zuckermolekeln selbst bezieht. Aus den Beobachtungen berechnen wir folgende Resultate.

Tabelle 6.

$p = 0$ (Wasser)				$p = 10\%$			$p = 15\%$		
t	D_0	t	D_0	t	D'	D	t	D'	D
0,0	0,9665	39,0	0,9661	0,0	0,9276	0,577	0,8	0,9082	0,579
5,0	0,9661	45,4	0,9683	10,7	0,9268	0,581	10,0	0,9082	0,585
9,8	0,9652	50,1	0,9696	19,5	0,9270	0,585	19,7	0,9080	0,585
15,0	0,9652	55,4	0,9707	29,0	0,9279	0,592	29,85	0,9086	0,588
20,3	0,9649	59,4	0,9720	39,5	0,9290	0,595	40,5	0,9103	0,592
25,0	0,9652	70,0	0,9754	49,6	0,9311	0,584	49,8	0,9118	0,589
30,2	0,9652	79,0	0,9788	60,0	0,9340	0,590	56,5	0,9140	0,592
34,7	0,9661	89,5	0,9833						
		98,7	0,9903						

1) L. Kockel, Ann. d. Phys. (4) 77. S. 417. 1925.

Tabelle 6. (Fortsetzung.)

$p = 20\%$			$p = 30\%$			$p = 40\%$		
t	D'	D	t	D'	D	t	D'	D
0,0	0,8888	0,578	0,0	0,8504	0,579	0,4	0,8130	0,583
5,3	0,8888	0,579	10,15	0,8505	0,583	9,6	0,8134	0,586
15,4	0,8888	0,583	20,7	0,8509	0,585	19,1	0,8145	0,589
25,0	0,8896	0,587	29,7	0,8525	0,590	33,1	0,8155	0,590
34	0,8909	0,590	40,2	0,8539	0,592	41,9	0,8168	0,591
38	0,8911	0,591	49,65	0,8557	0,589	52,2	0,8189	0,592
44	0,8917	0,587	60,5	0,8582	0,590	57,5	0,8200	0,593
50	0,8931	0,587						
60	0,8952	0,588						

Hieraus folgt zweierlei. Die Größe D variiert systematisch etwas mit der Temperatur; sie variiert aber auch, wenn auch bedeutend weniger, mit der Konzentration.

Den Grund dieser Erscheinungen wollen wir einstweilen zurückstellen und vor allem D mit R vergleichen. Da ergibt sich, daß das auf unendlich lange Wellen extrapolierte R [vgl. Gl. (4) und (5)] den Wert 0,202 hat, während $D \sim 0,59$ ist. Vielleicht erklärt sich diese Differenz durch Eigenschwingungen im Ultraroten oder durch Assoziationen.

3. Rotationspolarisation.

Nach der Bornschen Theorie (a. a. O.) sollte die Drehung der Polarisationsebene durch eine Schichtdicke von 1 cm den Wert haben

$$\vartheta = \frac{4\pi^3}{3\lambda^2} \sum_j \frac{(L_j, M_j)}{\omega_j^2 - \omega^2} N \left(\frac{\nu^2 + 2}{3}\right)^2 .$$

Hier bedeutet λ die Wellenlänge im Vakuum, N die Anzahl drehender Molekeln in der Volumeinheit, ν den Brechungsindex der Flüssigkeit und $\sum_j \frac{(L_j, M_j)}{\omega_j^2 - \omega^2}$ eine für die Molekel charakteristische Funktion der Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ im Vakuum. Die Eigenfrequenzen $\omega_j = \frac{2\pi c}{\lambda_j}$ sind dabei dieselben, welche auch in der Formel für den Brechungsindex auftreten.

Bei der Ableitung dieser Beziehung sind Born zwei Irrtümer unterlaufen (vgl. Anhang). Einmal fehlt ein Faktor 2, der durch unvollständige Berücksichtigung der Elektronen-

bewegungen bei der Aufstellung der Feldgleichungen fortgefallen ist; andererseits figuriert ein Faktor $\frac{\nu^2+2}{3}$ zu viel, was sich durch fälschliche Mittelwertbildung bei der Berechnung der Feldstärken erklärt.[1]) Verbessert man diese beiden Fehler, indem man sonst den Mechanismus, den Born seiner Theorie zugrunde gelegt hat, vollkommen beibehält, so erhält man für die Drehung die Formel

$$\vartheta = \frac{8\pi^3}{3\lambda^2}\sum_j \frac{(L_j, M_j)}{\omega_j^2-\omega^2} N \frac{\nu^2+2}{3} \,. \tag{12}$$

Gleichung (12) spielt für die Drehungskonstante dieselbe Rolle, wie die Lorentz-Lorenzsche Gleichung für den Brechungsindex. Sie zeigt, daß der Drehwinkel roh gesprochen λ^2 umgekehrt proportional ist (Briotsches Gesetz), ferner der Volumkonzentration der drehenden Substanz bei Lösungen bzw. der Dichte bei einheitlichen Flüssigkeiten sowie schließlich der Größe $\frac{\nu^2+2}{3}$.

Wenden wir dies Resultat nun auf Zuckerlösungen an und setzen voraus, daß wir die Abhängigkeit von der Wellenlänge durch eine einzige mittlere Eigenschwingung darstellen können, so erhalten wir für die spezifische Drehung $[\alpha]$, wenn wir, wie das üblich ist, diese in Graden pro Dezimeter messen,

$$(13)\quad \left\{ \begin{aligned} [\alpha] &= \frac{10}{57{,}296}\cdot\frac{2\pi N_0}{9c^2 M}\frac{\lambda_1^2}{\lambda^2-\lambda_1^2}\sum_j (L_j, M_j)\cdot(\nu^2+2) \\ &= 0{,}2398\,(\nu^2+2)\frac{\lambda_1^2}{\lambda^2-\lambda_1^2}\,k \;, \end{aligned} \right.$$

wo k nun eine von der Wellenlänge und Konzentration unabhängige Konstante bedeutet.

Zuerst prüfen wir die Abhängigkeit von der Wellenlänge. Dazu vergleichen wir $[\alpha]^\lambda : [\alpha]^D$ nach Beobachtung von Pellat[2]) an einer 15,4proz. Lösung bei 15^0 mit den berechneten Werten der Formel (13), indem wir λ_1 den Wert

$$\lambda_1 = 1349{,}0 \text{ Å.-E.} \tag{14}$$

geben. Wir erhalten

1) Vgl. R. Gans, Ztschr. f. Phys. 27. S. 164. 1924.

2) Pellat, Ztschr. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. (techn. Teil) 51. S. 835. 1901 (zitiert nach Landolt-Börnstein 5. Aufl. Bd. 2 S. 1004).

Tabelle 7.

$[\alpha]^{\lambda} : [\alpha]^{D}$

λ	beob.	ber.
4700	1,6286	1,6290
5000	1,4231	1,4231
5500	1,1587	1,1584
6000	0,96252	0,96258
6400	0,83975	0,83980

Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend. Es darf uns auch nicht wundern, daß sich für die Eigenwellenlänge λ_1 hier ein anderer Wert ergibt als bei der Refraktion [vgl. Gl. (5)], da wir in den beiden entsprechenden Formeln in zwei verschiedenen Summengliedern die verschiedenen λ_j durch je einen einzigen mittleren Wert ersetzt haben.

Viel weniger stimmt jedoch die durch (13) ausgedrückte Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration (der Brechungsindex ν hängt vom Prozentgehalt p ab) mit der Erfahrung überein.

Nach Nasini und Villavecchia[1]) gelten die Werte folgender Tabelle für das Verhältnis der spezifischen Drehung einer p proz. Lösung zu der einer 5 proz. Lösung, während die berechneten Werte nach (13) direkt aus der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Konzentration folgen.

Tabelle 8.

$[\alpha]_p : [\alpha]_{p=5}$.

p	beob.	ber.
5%	1,0000	1,000
10	1,0000	1,006
20	1,0000	1,018
30	0,9993	1,030
40	0,9970	1,045
50	0,9938	1,059
60	0,9898	1,076

Diese systematische Abweichung zwischen Beobachtung und Theorie in der Abhängigkeit von der Konzentration ist um so

1) Nasini u. Villavecchia, Österr.-Ungar. Ztschr. Zuckerind. Landw. 21. S. 85. 1892 (zitiert nach Landolt-Börnstein 5. Aufl. Bd. 2. S. 1004).

auffallender, als die Brechung sich mit großer Genauigkeit durch Formel (2) darstellen läßt und Gleichung (13) beansprucht, in derselben Weise die Drehung berechnen zu lassen, wie man die Brechung aus (2) ermitteln kann.

Besondere Untersuchungen experimenteller wie theoretischer Natur sollen versuchen, diesen Widerspruch aufzuklären.

Da es sich bei der Berechnung von k aus (13) wegen dieses durch Tabelle 8 verdeutlichten Ganges nur um einen genäherten Wert handeln kann, so setzen wir

$$[\alpha]_{20^0}^{D} = 66{,}5; \quad \lambda_1 = 1349; \quad \lambda = 5893; \quad \nu = 1{,}38$$

und erhalten

$$k = 1280\,. \tag{15}$$

4. Depolarisation des zerstreuten Lichts.

Die von Gans[1]) angestellten Messungen über den Depolarisationsgrad des von Zuckermolekeln zersteuten Lichts sollten deshalb wiederholt werden, weil es nach seinen Beobachtungen so schien, als ob ein Einfluß der optischen Aktivität auf die Lichtzerstreuung sich bemerkbar mache. Jedoch waren die Messungen bei der geringen Lichtstärke des zerstreuten Lichts damals nicht genau genug, um diesen Einfluß wirklich garantieren zu können. Überdies hatte Hr. Gans nur mit natürlichem Licht sowie mit linear polarisiertem Primärlicht vertikaler und horizontaler Schwingungsrichtung beobachtet.

Bei unseren Versuchen hatten wir dagegen den Nicol im Strahlengang des Primärlichts mit einer Kreisteilung versehen, und es wurde bei verschiedenen Stellungen dieses Nicols beobachtet. Im übrigen war die Versuchsanordnung genau so wie die von Hrn. Gans benutzte.

Um verständlich zu machen, was es bedeutet, daß das zerstreute Licht von der Zirkularpolarisation beeinflußt wird, betrachten wir die mittleren Quadrate der Momentankomponenten in ihrer Abhängigkeit von den mittleren Quadraten der elektrischen Feldstärke $\overline{\mathfrak{E}_y^2}$ und $\overline{\mathfrak{E}_z^2}$. Diese sind den Intensitäten des horizontal beziehungsweise vertikal schwingenden Anteils des Primärstrahls proportional. Für diesen Zusammenhang gilt die Beziehung

1) R. Gans, Ztschr. f. Phys. **17**. S. 353. 1923.

$$(16)\qquad \begin{cases} \overline{\mathfrak{p}_x^{\,2}} = J_1 (\overline{\mathfrak{E}_y^{\,2}} + \overline{\mathfrak{E}_z^{\,2}}) \ , \\ \overline{\mathfrak{p}_y^{\,2}} = J_2 \overline{\mathfrak{E}_y^{\,2}} + J_3 \overline{\mathfrak{E}_z^{\,2}} \ , \\ \overline{\mathfrak{p}_z^{\,2}} = J_3 \overline{\mathfrak{E}_y^{\,2}} + J_2 \overline{\mathfrak{E}_y^{\,2}} \ , \end{cases}$$

wo J_1, J_2 und J_3 Konstante sind und die x-Achse die Richtung des einfallenden Strahls hat. Diese Formeln lassen sich durch Symmetrieüberlegungen ableiten, wenn man, wie das bei optisch aktiven Stoffen sein muß, die Fortpflanzungsrichtung als bevorzugte Richtung betrachtet. Man kann die Gleichungen (16) aber auch durch Mittelwertbildungen direkt aus dem Mechanismus, der der Bornschen Theorie zugrunde liegt, folgern.[1])

Ist die Substanz dagegen optisch inaktiv, so daß die Fortpflanzungsrichtung nicht mehr bevorzugt ist, so muß in (16) $J_3 = J_1$ sein. Und es handelt sich nun darum, zu entscheiden, ob man den Beobachtungen noch gerecht werden kann, wenn man $J_3 = J_1$ annimmt, oder ob diese beiden Konstanten verschiedene Werte haben und durch diese Verschiedenheit den Einfluß der „Schraubenstruktur" der Molekel auf die Lichtzerstreuung dokumentieren.

Die Lösungen wurden durch kollodiumgetränkte Seidefilter in staubfreier Luft nach der von Gans benutzten Methode ultrafiltriert, und zwar wurden bei den meisten Versuchen dieselben zwei Filter benutzt. Die Versuche mit diesen erstreckten sich über mehrere Monate.

In den folgenden Tabellen bedeutet α den Winkel zwischen der Schwingungsrichtung des im Primärstrahlengang befindlichen Nicols und der Vertikalen, δ den Winkel, welchen die Schwingungsrichtung des Nicols im Sekundärstrahlengang bei Halbschattenstellung mit der Horizontalen bildet.[2]) δ ist als Funktion von α tabelliert. Ferner steht über jeder Kolonne das Datum der Beobachtung, unter derselben die Gewichtsprozente p der Lösung.

Zu große Werte der Depolarisation treten auf, wenn die Filter Mängel haben, und besonders, wenn man sie versehentlich hat eintrocknen lassen. So erklären sich auch wohl die größeren von Gans (a. a. O.) beobachteten Werte. Ein Ein-

1) Vgl. R. Gans, Ztschr. f. Phys. 27. S. 164. 1924.

2) Genauer gesprochen ist δ der Mittelwert für die beiden Stellungen $\pm\,\alpha$ des Polarisators, so daß die Änderung der Schwingungsrichtung an der Beobachtungsstelle (1,5 cm von der Eintrittsstelle entfernt) infolge der Drehung der Polarisationsebene praktisch herausfällt.

Tabelle 9.

Beobachtungen mit Filter Nr. 1.

α	21/V.	22/V.	26/V.	4/VI.	14/VI.	29/VI.[1]	29/VI.[2]	4/VII.	23/VII.	3/III.
0°	7,5°	8,0°	7,5°	7,5°	8,0°	7,7°	8,0°	6,6°	8,0°	9,5°
15	7,5	8,0	7,5	7,5	8,0	8,0	8,0	—	8,0	—
30	9,0	9,5	8,6	8,7	8,7	9,0	9,5	—	—	—
45	12,2	12,5	11,5	11,0	11,0	12,5	12,2	10,0	12,5	13,0
60	15,9	16,5	16,0	—	14,5	16,5	17,0	—	—	—
75	26,5	27,7	26,0	24,0	23,5	27,2	27,0	—	—	—
90	50,2	52,5	49,5	48.0	44,0	52,0	50,0	44,5	52,0	51,5
p %	28,4	28,4	25,5	25,5	40,0	25,4	25,4	25,2	28,5	34,4

Tabelle 10.

Beobachtungen mit Filter Nr. 2.

α	26/V.	4/VI.	14/VI.	24/VI.	29/VI.[1]	29/VI.[2]	4/VII.	23/VII.	3/VIII.
0°	8,5°	8,5°	8,8°	9,0°	10,0°	10,2°	10,2°	15,7°	14,0°
15	8,5	9,0	9,0	10,5	—	—	—	—	—
30	9,2	10,8	11,0	12,2	—	—	—	—	—
45	11,5	12,8	12,7	17,0	15,0	15,5	15,2	20,7	20,0
60	17,0	17,5	18,0	25,5	—	—	—	—	—
75	24,0	28,0	28,0	43,0	—	—	—	—	—
90	50,2	52,0	43,0	51,0	48,0	51,0	46,2	45,0	46,5
p %	25,5	25,2	40,0	40,0	25,4	25,4	25,4	25,4	
				In dieser Zeit filtriert die Lösung auffallend rasch				Das Filter war vorher durch Versehen eingetrocknet.	

fluß der Konzentration zwischen 25 und 40 Proz. ist nicht festzustellen. Deshalb sind in der folgenden Tabelle die Mittelwerte über alle Beobachtungen genommen mit Ausnahme der offenbar fehlerhaften des Filters Nr. 2 vom 24/VI. bis 3/VIII.

Tabelle 11.

α	$\delta_{\text{beob.}}$	$\delta_{\text{ber.}}$
0°	8,01°	8,25°
15	8,09	8,53
30	9.40	9,47
45	11 95	11,47
60	16,54	15,70
75	26,19	26,22
90	49,18	45,00

1) Mit Bogenlampe beleuchtet.

2) Mit Sonne und Coelostat beleuchtet.

Setzt man in den Gleichungen (16) $J_1 = J_3$, nimmt also an, daß die „Schraubenstruktur“ der Molekeln keinen beobachtbaren Einfluß auf das Tyndall-Licht hat, und berücksichtigt, daß $\overline{\mathfrak{E}_y^2} : \overline{\mathfrak{E}_z^2} = \sin^2\alpha : \cos^2\alpha$, so folgt für den Depolarisationsgrad

$$(17) \qquad \varDelta = \mathrm{tg}^2\,\delta = \frac{\overline{\mathfrak{p}_x^2}}{\overline{\mathfrak{p}_z^2}} = \frac{J_1}{J_1 \sin^2\alpha + J_2 \cos^2\alpha}.$$

Aus dieser Gleichung ist $\delta_{\text{ber.}}$ ermittelt worden, indem man J_1/J_2 den passenden Wert

$$(18) \qquad \frac{J_1}{J_2} = 0{,}0210$$

gegeben hat. Der Vergleich der beiden Kolonnen der Tab. 11 zeigt, daß diese Annahme $J_1 = J_3$ berechtigt ist, besonders wenn man beachtet, daß für $\alpha = 90^0$ die Intensität so gering ist, daß dadurch die Meßgenauigkeit für diese Nicolstellung nur recht gering ist.

Deshalb nimmt J_1/J_2 die einfachere Form an[1])

$$(19) \qquad \frac{J_1}{J_2} = \frac{g^2 - 3\,G}{3\,g^2 - 4\,G},$$

$$g = g_1 + g_2 + g_3; \quad G = g_2 g_3 + g_3 g_1 + g_1 g_2.$$

Machen wir die vereinfachende Annahme, daß $g_2 = g_3$, so ergibt sich aus (18) und (19)

$$(20) \qquad \frac{(g_1 - g_2)^2}{15\,g_2^2 + 10\,g_2\,(g_1 - g_2) + 2\,g_2^2} = 0{,}0215,$$

und da nach Gleichung (9) und (7) für die D-Linie die Gleichung

$$(21) \qquad g_1 + 2\,g_2 = 8{,}33 \cdot 10^{-23}$$

folgt, so berechnet sich entweder

$$(22) \qquad \begin{cases} \quad\; g_1 = 3{,}83 \cdot 10^{-23}; & g_2 = 2{,}25 \cdot 10^{-23} \\ \text{oder } g_1 = 1{,}72 \cdot 10^{-23}; & g_2 = 3{,}30 \cdot 10^{-23}. \end{cases}$$

Daß trotz dieser Zweideutigkeit der Lösung der absolute Wert der Differenz eindeutig bestimmt ist, hat Hr. Gans früher[2]) gezeigt. Es ergibt sich

$$(23) \qquad |g_1 - g_2| = 1{,}58 \cdot 10^{-23}.$$

Damit wäre die Anisotropie der Bindungen quantitativ bestimmt.

1) Vgl. R. Gans, Ztschr. f. Phys. 27. S. 164. Gl. (35) u. (29) 1924.
2) R. Gans, Ann. Phys. (4) 65. S. 108. 1921.

Anhang.

Zur Theorie der Rotationspolarisation.

Von R. Gans.

Hr. Born[1]) hat die Drehung der Polarisationsebene in optisch aktiven Substanzen dadurch erklärt, daß asymmetrisch in der Molekel verteilte positive und negative Ladungen unter einander gekoppelt sind, und daß die Molekel nicht mehr als unendlich klein gegen die Wellenlänge aufgefaßt werden darf, so daß die einzelnen schwingenden Teilchen mit verschiedener Phase von der Lichtwelle erregt werden.

Dabei ist ihm ein Irrtum unterlaufen, der eine falsche Abhängigkeit der Drehung vom Brechungsindex der Substanz ergibt. Diesen Irrtum habe ich vor kurzem verbessert.[2]) Dabei habe ich aber nicht bemerkt, daß noch ein weiterer Fehler in der Ableitung des Hrn. Born steckt, der den absoluten Wert der Drehung beeinflußt. Dieser Fehler beruht in folgendem.

Die schwingenden, elektrisch geladenen Teilchen stellen nicht nur deshalb einen elektrischen Strom dar, weil sie zeitlich veränderliche elektrische Momente bilden, sondern sie repräsentieren auch gleichzeitig magnetisierte Teilchen, zwar nicht einzeln genommen unter den beschränkenden Annahmen, unter denen Lorentz[3]) solche Teilchen definiert, wohl aber, wenn man über alle in einem kleinen Volumen befindliche Teilchen den Mittelwert nimmt. Dadurch existiert eine endliche Magnetisierung, die $\mathfrak{B}$ von $\mathfrak{H}$ verschieden ergibt, so daß *beide* Maxwellsche Gleichungen modifiziert werden und der Betrag der Drehung doppelt so groß folgt, als das bei Born der Fall ist.

Das ergibt sich folgendermaßen. Enthält eine physikalisch unendlich klein gedachte Volumeneinheit N untereinander gleiche, aber nach den Gesetzen des Zufalls (auch bezüglich ihrer Orientierung) verteilte Molekeln, und kommt n Punkten der Molekel eine bestimmte vektorielle Größe q zu, so berechnet sich die auf alle Punkte sämtlicher im betrachteten Volumen befindlicher Molekeln erstreckte Summe Q folgendermaßen.

1) M. Born, Ann. Phys. (4) **55.** S. 177. 1918.
2) R. Gans, Ztschr. f. Phys. **27.** S. 164. 1924.
3) H. A. Lorentz, Math. Encycl. **5**, 2. S. 181. 1903.

Wir führen ein im Raume festes Bezugssystem x, y, z ein. Nennen wir die Koordinaten eines Punktes $\varkappa$ der Molekel bezüglich ihres „Mittelpunktes" $\underline{x}_\varkappa$, $\underline{y}_\varkappa$, $\underline{z}_\varkappa$ in einem System, das obigem Koordinatensystem parallele Achsen hat, so ist

$$(24)\quad \left\{\begin{aligned} Q_x = N \sum_{\varkappa=1}^{n} q_{\varkappa x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(N \sum_{\varkappa=1}^{n} q_{\varkappa x} \underline{x}_\varkappa\right) \\ - \frac{\partial}{\partial y}\left(N \sum_{\varkappa=1}^{n} q_{\varkappa x} \underline{y}_\varkappa\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(N \sum_{\varkappa=1}^{n} q_{\varkappa x} \underline{z}_\varkappa\right) \text{ usw.}\end{aligned}\right.$$

Der erste Term stellt dabei den Beitrag der gänzlich im Innern des Volumens befindlichen Molekeln dar, die übrigen drei von Born nicht berücksichtigten Terme dagegen den Beitrag der Molekeln, welche von der Oberfläche des Volumens geschnitten werden.

Setzt man

$$(25)\quad q_{\varkappa x} = e_\varkappa \dot{\underline{x}}_\varkappa; \quad q_{\varkappa y} = e_\varkappa \dot{\underline{y}}_\varkappa; \quad q_{\varkappa z} = e_\varkappa \dot{z}_\varkappa,$$

und transformiert auf in der Molekel fest orientierte Koordinatenachsen ξ, η, ζ, mittelt dann über allen möglichen Richtungen dieser Achsen, so erhält man für den Beitrag der Strömung, wenn man für $\dot{\xi}_\varkappa$, $\dot{\eta}_\varkappa$, $\dot{\zeta}_\varkappa$ die zeitlichen Ableitungen der von Born (a. a. O.) berechneten Verschiebungskomponenten $\mathfrak{u}_\varkappa$, $\mathfrak{v}_\varkappa$, $\mathfrak{w}_\varkappa$ einsetzt,

$$\dot{\mathfrak{P}} + c \operatorname{rot} \mathfrak{M}.$$

Der erste Term rührt von dem ersten Gliede in (24), der zweite von den anderen drei her, und zwar ist mit den von Born eingeführten und von mir übernommenen Bezeichnungen

$$(26)\quad \mathfrak{P} = \frac{N}{3} \sum_j \frac{\mathfrak{L}_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2} \mathfrak{R} + \frac{N}{6} \sum_j \frac{(\mathfrak{L}_j, \mathfrak{M}_j)}{\omega_j^2 - \omega^2} \operatorname{rot} \mathfrak{R},$$

$$(27)\quad \mathfrak{M} = \frac{N}{6c} \sum_j \frac{(\mathfrak{L}_j, \mathfrak{M}_j)}{\omega_j^2 - \omega^2} \dot{\mathfrak{R}}.$$

Somit lauten die gemittelten Gleichungen der Lorentzschen Elektronentheorie

$$(28)\quad \left\{\begin{aligned} c \operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \dot{\mathfrak{E}} + 4\pi \dot{\mathfrak{P}}, \\ - c \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= \dot{\mathfrak{H}} + 4\pi \dot{\mathfrak{M}}.\end{aligned}\right.$$

Es handelt sich nun noch darum, $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ durch die Feldstärken auszudrücken. Dazu dienen die Gleichungen.[1])

(29) $$\mathfrak{K} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}; \quad \operatorname{rot}\mathfrak{K} = \operatorname{rot}\mathfrak{E},$$

so daß sich

(30) $$\left\{\begin{aligned} c \operatorname{rot}\mathfrak{H} &= \varepsilon\dot{\mathfrak{E}} + b \operatorname{rot}\dot{\mathfrak{E}}, \\ -c \operatorname{rot}\mathfrak{E} &= \dot{\mathfrak{H}} + \frac{b}{c}\ddot{\mathfrak{E}} \end{aligned}\right.$$

ergibt. Hier ist in der zweiten Gleichung (30) ein b^2 proportionales Glied als äußerst klein vernachlässigt.

Es bedeuten dabei

(31) $$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi N}{9}\sum_j \frac{\mathfrak{L}_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2}; \quad b = \frac{2\pi N}{3}\sum_j \frac{(\mathfrak{L}_j, \mathfrak{M}_j)}{\omega_j^2 - \omega^2} \cdot \frac{\varepsilon + 2}{3}.$$

Aus (30) und (31) erhält man dann nach bekannten Methoden für die Drehung der Polarisationsebene durch eine Schichtdicke von 1 cm den Ausdruck der Formel (12).

Königsberg, II. Physikal. Institut, den 17. Februar 1926.

---

1) Vgl. z. B. R. Gans, a. a. O., S. 168.

(Eingegangen 22. Februar 1926.)